

APPENDIX A1

[Web](#) [Images](#) [Videos](#) [Maps](#) [News](#) [Shopping](#) [Gmail](#) [more](#)

Sign in

Google translate

From: German

To: English



German to English translation

Es gelingt nicht, Molybden und Wolfram in reiner Form aus wässrigen Lösungen elektrolytisch abzuscheiden; wegen der niedrigen Wasserstoffüberspannung entwickelt sich nur Wasserstoff. Es ist aber möglich, Wolfram und Molybden zusammen mit

It is not possible to separate molybdenum and tungsten electrolytically in pure form from aqueous solutions, because of the low hydrogen overvoltage developed only hydrogen. However, it is possible to deposit tungsten and molybdenum with other metals.

Rate translation

New! Click the words above to view alternate translations.
[Dismiss](#)

[Google Translate for my](#) [Searches](#) [Videos](#) [Email](#) [Phone](#) [Chat](#) [Business](#)

[About Google Translate](#) [Turn off instant translation](#) [Privacy](#) [Help](#)

APPENDIX A

HANDBUCH DER GALVANOTECHNIK

Herausgegeben von
Dr. Heinz W. Dettner und Dr. Johannes Elze
unter Mitwirkung von
Prof. Dr. phil. Ernst Raub

BAND I

(in 2 Teilen erschienen)

Grundlagen, Einrichtungen, Vorbehandlungen

BAND II

Verfahren für die galvanische und stromlose Metallabscheidung

BAND III

Oxydische Schutzschichten und Passivierung, ergänzende Verfahren,
Überwachung der Bäder, Prüfung der Überzüge, Korrosion,
Normen, Gesundheitsschutz und Tabellen



CARL HANSER VERLAG · MÜNCHEN

HANDBUC

Verfahre

DR. HEINZ

P

CARL HANS

100 g/l
0,2 g/l
1,5
60 °C
54 A/dm²
gierung

450 g/l
13,5 g/l
16,6 g/l
20 g/l
100 g/l
1 g/l
3,0 g/l
1,3
54 °C
1...28 A/dm²
lösliche Anoden
sehen. Er besteht
et, so bildet sich

Das Chromsulfat
Wasser gegeben.
des Elektrolyten
msulfat, Ammo-
n Wasser gequol-
nuß stark gerührt
(0,3 g/l) behandelt,
d der Elektrolyt
5 Stunden bei der
gegeben und der
dünnste Schwefel-
auch etwas sechs-

JOSHIDA und R.

156,8 g/l
224,6 g/l
23,7 g/l
180,2 g/l
1,4
35...45 °C
20...40 A/dm²

Die Streufähigkeit des Elektrolyten ist schlecht, so daß die Überzüge meist sehr ungleichmäßig dick sind. Die Legierung besteht aus etwa 5% Chrom und 95% Nickel; Veränderungen der Elektrolysebedingungen haben nur wenig Einfluß auf die Legierungszusammensetzung. Nach einer Mitteilung von N. T. KUDRJAWZEW führt die erhöhte Zugabe von Harnstoff zum Elektrolyten jedoch zu spröden Überzügen.

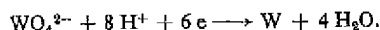
17.158 Legierungen des Wolframs und Molybdäns mit Metallen der Eisengruppe

Von Prof. Dr. A. T. Wagramjan, Moskau (UdSSR)

Die elektrolytische Abscheidung von Legierungen des Wolframs und Molybdäns mit Metallen der Eisengruppe ist interessant, weil sich diese Legierungen durch ihre chemische Beständigkeit, ihr gutes Verschleißverhalten und ihren Glanz auszeichnen. Überzüge aus diesen Legierungen sind auch für Wasserzersetzungsanlagen von Bedeutung, weil sich der Wasserstoff an ihnen mit nur geringer Überspannung abscheidet.

Es gelingt nicht, Molybdän und Wolfram in reiner Form aus wäßrigen Lösungen elektrolytisch abzuscheiden; wegen der niedrigen Wasserstoffüberspannung entwickelt sich nur Wasserstoff⁴⁾. Es ist aber möglich, Wolfram und Molybdän zusammen mit anderen Metallen abzuscheiden.

Der Mechanismus der gleichzeitigen Abscheidung des Wolframs und Molybdäns mit Metallen der Eisengruppe ist nur ungenügend erforscht. Nach M. L. HOLT und L. B. VAALER¹²⁾ werden die Ionen des Wolframs aus wäßrigen Lösungen in Gegenwart von Nickel, Kobalt und Eisen durch deren katalytische Wirkung reduziert. Dabei wird vermutet, daß eine schichtweise Abscheidung stattfindet. Zuerst scheiden sich die Metalle der Eisengruppe in dünner Schicht ab; diese „katalysiert“ die Reduktion des Wolframs nach der Gleichung



Ist die Schicht des Metalls der Eisengruppe mit einer Schicht Wolfram bedeckt, kommt die Reduktion des Wolframs zum Stillstand, und es scheidet sich erst wieder eine Schicht des Eisenmetalls ab. S. A. SSOLOWJEW und A. T. WAGRAMJAN²³⁾ nehmen im Gegensatz hierzu an, daß sich bei der gleichzeitigen Abscheidung des Wolframs und des Eisens die Verbindung FeW bildet und demzufolge die Entladung der Wolframionen erleichtert wird. Die mechanischen Eigenschaften der Legierungen des Wolframs mit Metallen der Eisengruppe wurden von A. BRENNER, P. BURKHEAD und E. SEEGMILLER¹⁾ untersucht. Die Festigkeit der gewonnenen Legierungen nimmt durch einstündiges Glühen bei 600 °C stark zu. Der elektrische Widerstand der Legierungen wächst mit zunehmenden Wolframgehalten in der Legierung.

17.158.1 Wolfram-Kobalt-Legierungen

Die Wolfram-Kobalt-Legierungen unterliegen im Vergleich zu den Legierungen Wolfram-Nickel und Wolfram-Eisen bei erhöhten Temperaturen einer geringeren Abnutzung und sind gegenüber chemischen Einflüssen beständiger. Zu ihrer Abscheidung wurden mehrere Elektrolyte vorgeschlagen^{3, 10, 11, 22a, 23)}; der von W. E. CLARK und M. K. HOLT^{3, 10, 11)} angegebenen Zusammensetzung wird oft der Vorzug gegeben; die Arbeitsbedingungen sind dann wie folgt:

Natriumwolframat	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	70,5 g/l
Kobaltsulfat	$\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	60 g/l
Zitronensäure	$\text{C}_6\text{H}_8(\text{OH})(\text{COOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	66 g/l
Ammoniak	NH_4OH	Zugabe bis $\text{pH} = 7$

Elektrolyttemperatur	70 °C
Kathodische Stromdichte	2...5 A/dm ²

Bei der noch höheren Stromdichte von 15 A/dm² beträgt der Wolframgehalt des Überzugs 50%, die kathodische Stromausbeute 25%.

N. T. KUDRIJAWZEW und N. M. ALPATOWA empfehlen folgende Elektrolysebedingungen:

Natriumwolframat	Na ₂ WO ₄ ·2 H ₂ O	85 g/l
Kobaltsulfat	CoSO ₄ ·7 H ₂ O	9,3 g/l
Ammoniumsulfat	(NH ₄) ₂ SO ₄	132 g/l
Ammoniak	NH ₄ OH	Zugabe bis pH = 11
Elektrolyttemperatur		75 °C
Kathodische Stromdichte		1...20 A/dm ²
Kathodische Stromausbeute		45...50%.

Nach N. T. KUDRIJAWZEW und N. M. ALPATOWA wird bei Zugabe von Zitronensäure zu dem Elektrolyten der Stromdichtebereich, in dem man glänzende Überzüge erhält, erweitert; man kann außerdem den pH-Wert auf 7...8 erniedrigen. Die Stromausbeute wird dadurch aber geringer und der Überzug grobkörniger. Die genannten Autoren nehmen an, daß die Wolfram-Kobalt-Legierung mit 50% Wolfram eine übersättigte feste Lösung mit hexagonalem Gitter ist. Sie ist relativ beständig gegen Schwefel- und Salpetersäure.

N. P. FEDOTJEW, P. M. WJATSCHESLAWOW, E. G. KRUGLOWA und G. P. ANDREJEWA⁵⁾ empfehlen folgenden Elektrolyten zur Abscheidung eines Legierungsüberzugs mit 35% Wolfram:

Natriumwolframat	Na ₂ WO ₄ ·2 H ₂ O	22 g/l
Kobaltsulfat	CoSO ₄ ·7 H ₂ O	19 g/l
Ammoniumsulfat	(NH ₄) ₂ SO ₄	250...300 g/l
Ammoniak (25 %ig)	NH ₄ OH	30...40 ml/l
Natriumhydroxyd	NaOH	11 g/l
Elektrolyttemperatur		50...60 °C
Kathodische Stromdichte		8...12 A/dm ²
Kathodische Stromausbeute		etwa 35%.

A. BRENNER, P. BURKHEAD und E. SEEGRILLER¹⁾ wenden zur Abscheidung eines Wolfram-Kobalt-Legierungsüberzugs mit einem Wolframgehalt von 30...35% folgende Elektrolysebedingungen an:

Natriumwolframat	Na ₂ WO ₄ ·2 H ₂ O	44,8 g/l
Kobaltsulfat	CoSO ₄ ·7 H ₂ O	119,3 g/l
Kaliumnatriumtartrat	KNaC ₄ H ₄ O ₆ ·4 H ₂ O	400 g/l
Ammoniumchlorid oder -sulfat	NH ₄ Cl oder (NH ₄) ₂ SO ₄	50 g/l
Ammoniak	NH ₄ OH	Zugabe bis pH = 8,5
Elektrolyttemperatur		20 °C
Kathodische Stromdichte		2...5 A/dm ² .

Es sei bemerkt, daß ein hoher Wolframgehalt die Qualität des Legierungsüberzugs nicht steigert. In zahlreichen Fällen sind die Überzüge mit hohem Wolframgehalt schlechter. Eine Legierung mit einem Wolframgehalt von 50% ist z. B. für die Praxis wenig brauchbar; bei einem Wolframgehalt von 35% sind die mechanischen und chemischen Eigenschaften besser.

70°C
2...5 A/dm²
Gehalt des Über-
zuges Elektrolyse-

85 g/l
9,3 g/l
132 g/l
Zugabe bis pH = 11
75°C
1...20 A/dm²
45...50%.

von Zitronensäure
le Überzüge erhält,
Die Stromausbeute
genannten Autoren
m eine übersättigte
gegen Schwefel- und

G. P. ANDREJEWA⁵⁾
erungsüberzugs mit

22 g/l
19 g/l
250...300 g/l
30...40 ml/l
11 g/l
50...60°C
8...12 A/dm²
etwa 35%.

ung eines Wolfram-
% folgende Elektro-

44,8 g/l
119,3 g/l
400 g/l
50 g/l
Zugabe bis pH = 8,5
20°C
2...5 A/dm².

erungsüberzugs nicht
angehalt schlechter.
Praxis wenig brauch-
d chemischen Eigen-

Die Legierungszusammensetzung läßt sich durch Änderung des Konzentrationsverhältnisses *Wolframsalz : Kobaltsalz* einstellen. Erhöht man dieses Verhältnis, so nimmt der Wolframgehalt des Legierungsüberzugs zu. Bild 1 zeigt, daß dies bis zu einem Verhältnis $[\text{WO}_4^{2-}]/[\text{Co}^{2+}] = 6$ zutrifft; eine weitere Erhöhung dieses Verhältnisses ändert die Legierungszusammensetzung nicht mehr wesentlich.

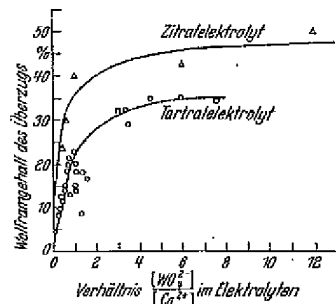


Bild 1. Einfluß des Verhältnisses $(\text{WO}_4^{2-})/(\text{Co}^{2+})$ auf den Wolframgehalt des Wolfram-Kobalt-Legierungsüberzugs im Zitrat bzw. Tartrat enthaltenen Elektrolyten

Die Erhöhung der Gesamtkonzentration der Wolfram- und Kobaltsalze gestattet die Abscheidung bei höheren kathodischen Stromdichten, hat aber, wie auch Veränderungen der Elektrolyttemperatur und des pH-Wertes, einen relativ geringen Einfluß auf die Legierungszusammensetzung. Die chemischen und mechanischen Eigenschaften der Überzüge hängen jedoch sehr weitgehend von diesen Einflußgrößen ab. Bedeutend stärker ist der Einfluß der dem Elektrolyten zugesetzten organischen Säuren (Bild 1) auf die Überzugszusammensetzung. Die organischen Säuren gestatten darüber hinaus, die gelegentlich störende beschränkte Löslichkeit der Wolfram- und Kobaltsalze zu erhöhen, so daß man in weiteren Konzentrationsgrenzen arbeiten kann.

Mit zunehmender kathodischer *Stromdichte* steigt im allgemeinen der Gehalt der Legierung an Wolfram, weil die Polarisation erhöht wird und damit die Abscheidung des im Elektrolyten unedleren Metalls begünstigt wird.

Mit steigender *Elektrolyttemperatur* erhöht sich die kathodische Stromausbeute, und die Qualität des Überzugs wird verbessert. Er enthält dann geringere Mengen von Oxyden. Es können *Wolfram-* oder *Kobaltanoden* oder auch *Legierungsanoden* verwendet werden. Die Wolframanode löst sich auch bei hoher anodischer Stromdichte mit 100%iger Ausbeute auf. Die Qualität der mit einer solchen Anode gewonnenen Überzüge ist recht gut; sie sind glatt und glänzend. Bei Verwendung von Kobaltanoden muß man mit geringerer Stromdichte arbeiten, da sich die Anode bei hoher Stromdichte passiviert. Die mit Kobaltanoden erhaltenen Überzüge sind weniger glänzend. Bei Verwendung einer Legierungsanode soll deren Wolframgehalt 10...20% betragen. Unlösliche Anoden sind nicht geeignet, da an ihnen eine Oxydation der organischen Verbindungen stattfindet, wodurch sich die Elektrolytzusammensetzung ändert.

Zur Abscheidung der Wolfram-Kobalt-Legierung auf Stahl ist eine besondere Vorbehandlung erforderlich, um eine gute Haftung des Überzugs zu gewährleisten. Die gewöhnlichen Reinigungsverfahren sind nicht ausreichend. Die beste Haftung erzielt man folgendermaßen: Das Stahlteil wird 2 Minuten bei 25 A/dm² in 70%iger Schwefelsäure anodisch angeätzt. Anschließend wird ein dünner Kobaltüberzug aus einem Elektrolyten abgeschieden, der mit 20 g/l Kobalt(II)-chlorid (CoCl_2) angesetzt und mit Salzsäure auf einen pH-Wert von 0,5 eingestellt wird. Nach 3 Minuten Abscheidung (20 A/dm²) wird das Teil gespült, kurz in Salzsäure (1:1) dekapiert und nach nochmaligem Spülen in den Legierungselektrolyten eingebracht. Man schaltet dann für 15 Sekunden einen Wechselstrom ein und stellt dann sofort auf Gleichstrom um.

Um eine stets gleichmäßig gute Abscheidung zu erzielen, muß der Elektrolyt laufend überwacht werden. Besonders störend ist eine Verunreinigung durch Kupfer. Ein Kupfergehalt des Elektrolyten von 0,2 g/l verschlechtert die Qualität des Überzugs erheblich.

17.158.2 Wolfram-Nickel-Legierungen

Wolfram-Nickel-Legierungsüberzüge lassen sich aus verschiedenen Elektrolyten abscheiden^{2, 10, 11, 20, 4, 30}). Die besten Überzüge erhält man mit einem zitronensauren Elektrolyten; sie weisen nur geringe Eigenspannungen auf. Es werden folgende Elektrolysebedingungen empfohlen:

Wolfram (als Natriumwolframat	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	68 g/l
Nickel (als Nickelsulfat	$\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	13 g/l
Natriumzitrat	$\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	200 g/l
Ammoniumchlorid	NH_4Cl	50 g/l
pH-Wert		8,5
Elektrolyttemperatur		90 °C
Kathodische Stromdichte		20 A/dm ²
Kathodische Stromausbeute		etwa 80 %.

Der Wolframgehalt der Legierung beträgt unter diesen Bedingungen etwa 33 %. Er hängt besonders vom Konzentrationsverhältnis der Wolfram- und Nickelsalze im Elektrolyten ab. Bis zum Verhältnis $[\text{WO}_4^{2-}]/[\text{Ni}^{2+}] = 6$ steigt der Wolframgehalt des Überzugs stark; eine weitere Erhöhung dieses Verhältnisses verursacht nur noch eine unbedeutende Zunahme des Wolframgehalts. Der wolframreichste Niederschlag mit recht guter Qualität enthält 35 % Wolfram.

Eine Erhöhung der kathodischen Stromdichte führt im allgemeinen zu einem Anwachsen des Wolframgehaltes der Legierung. Von großem Einfluß auf die Zusammensetzung der Legierung ist die Art der organischen Verbindung, die dem Elektrolyten zugegeben wird. Die kathodische Stromausbeute wird durch relativ kleine Zugaben von Ammoniumverbindungen stark erhöht.

Als Anoden kann man Wolfram, Nickel oder deren Legierungen verwenden. Eine Nickelanode löst sich schlechter als eine Kobaltanode auf. Bei anodischen Stromdichten über 0,3 A/dm² werden Nickelanoden passiv.

Um ein gutes Arbeiten des Elektrolyten zu gewährleisten, ist es notwendig, die Elektrolytzusammensetzung, den pH-Wert, die Temperatur und die Konzentration der Ammoniumverbindungen laufend zu überwachen. Elektrolytverunreinigungen an Kupfer verschlechtern die Überzugsqualität beträchtlich.

17.158.3 Wolfram-Eisen-Legierungen

Bei der elektrolytischen Abscheidung von Wolfram-Eisen-Legierungen liegt Eisen im Elektrolyten als Fe^{2+} und Fe^{3+} vor. M. H. LIETZKE und M. L. HOLT^{1,2}) empfehlen folgenden Elektrolyten:

Natriumwolframat	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	60 g/l
Ammoniumeisen(II)-sulfat	$\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2 \cdot \text{SO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	14 g/l
Ammoniumeisen(III)-sulfat	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	18 g/l
Zitronensäure	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{COOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	66 g/l
Ammoniak	NH_4OH	Zugabe bis pH = 8,0
Elektrolyttemperatur		70 °C
Kathodische Stromdichte		5 A/dm ² .

der Elektrolyt laufend durch Kupfer. Ein Qualitäts des Über-

Elektrolyten abschei-
renonsauren Elektro-
folgende Elektrolyse-

68 g/l

13 g/l

200 g/l

50 g/l

8,5

90°C

20 A/dm²

etwa 80 %.

n etwa 33 %. Er hängt
salze im Elektrolyten
gehalt des Überzugs
: noch eine unbedeu-
schlag mit recht guter

zu einem Anwachsen
Zusammensetzung der
lyten zugegeben wird.
den von Ammonium-

rwenden. Eine Nickel-
en Stromdichten über

notwendig, die Elektro-
zentration der Ammo-
ungen an Kupfer ver-

rungen liegt Eisen im
L. HOLT¹⁷⁾ empfehlen

60 g/l

2O 14 g/l

3O 18 g/l

2O 66 g/l

Zugabe bis pH = 8,0

70°C

5 A/dm².

Zum Ansatz des Elektrolyten muß man nacheinander Zitronensäure und die Ammonium-eisensalze lösen. Das Natriumwolframat wird getrennt gelöst; diese Lösung wird mit Ammoniak alkalisch gemacht und dann zur ersten Lösung zugegeben.

Unter den angegebenen Elektrolysebedingungen enthält der Legierungsüberzug etwa 50 % Wolfram. Den Wolframgehalt der Legierung kann man durch Änderung der Elektrolytzusammensetzung und der Arbeitsbedingungen von 30...60 % variieren. Eine Änderung der Stromdichte beeinflusst den Wolframgehalt des Überzugs nur geringfügig. Mit Erhöhung der Temperatur des Elektrolyten nimmt der Wolframgehalt der Schicht zu. Eine Erhöhung des pH-Wertes wirkt in gleicher Richtung, wobei die Stromausbeute ein Maximum durchläuft.

Als Anoden kann man sowohl Eisen als auch Wolfram verwenden. Bei Eisenanoden muß man die Stromdichte niedrig halten, weil sie bei hohen Stromdichten passiv werden.

17.158.4 Molybdän-Nickel-Legierungen

M. I. KSYCKI und L. E. YNTEMA¹⁸⁾ beschäftigten sich mit der gemeinsamen Abscheidung des Molybdäns mit Nickel, Eisen und Kobalt, erhielten aber nur Legierungen mit geringen Molybdängehalten. T. F. FRANZEWITSCH-SABLUDOWSKAJA und E. F. SCHLWISS⁷⁾ arbeiteten ein Verfahren zur Abscheidung einer Molybdän-Nickel-Legierung mit recht hohem Molybdängehalt aus; sie wählten folgenden Elektrolyten:

Natriummolybdat	Na ₂ MoO ₄	25 g/l
Nickelsulfat	NiSO ₄ · 6 H ₂ O	18 g/l
Kaliumnatriumtartrat	KNaC ₄ H ₄ O ₆ · 4 H ₂ O	200 g/l
Ammoniak	NH ₄ OH	Zugabe bis pH 10...10,5
Elektrolyttemperatur		25...40°C
Kathodische Stromdichte		7...10 A/dm ²
Kathodische Stromausbeute		etwa 35 %.

Das Kaliumnatriumtartrat kann durch Kaliumzitrat (70 g/l) ersetzt werden. Unter diesen Bedingungen beträgt der Molybdängehalt des Überzugs etwa 20...25 %. Durch Änderung der Elektrolysebedingungen kann man sowohl den Molybdängehalt der Legierung, als auch die Stromausbeute verändern. Bei einem niederen Molybdängehalt der Legierung ist die Stromausbeute wegen der erhöhten Wasserstoffüberspannung merklich höher.

Der Molybdängehalt der Legierungen steigt mit Erhöhung der Konzentrationen der Molybdänionen im Elektrolyten. Bei Erniedrigung des pH-Wertes unter 9,5 verschlechtert sich die Qualität der Abscheidung merklich. Zur Aufrechterhaltung des erforderlichen pH-Wertes leitet man durch die elektrolytische Zelle periodisch gasförmiges Ammoniak. Es empfiehlt sich auch, den Elektrolyten umzuwälzen. Die Qualität der Überzüge verschlechtert sich bei Stromdichten über 15 A/dm²; es bildet sich ein gelblicher Niederschlag. Der Legierungsüberzug weist beträchtliche Eigenspannungen auf. Diese bereiten kaum Schwierigkeiten, wenn man nur dünne Schichten, besonders auf Kupfer oder Messing, abscheidet.

Eine Besonderheit des erwähnten Elektrolyten besteht darin, daß man ihn zur späteren Abscheidung befriedigender Überzüge einer Vorelektrolyse (1 A/l) von 5 Stunden Dauer unterwerfen muß. Danach muß die Elektrolytzusammensetzung korrigiert werden.

Als *Anode* ist eine Legierung aus 30% Molybdän und 70% Nickel empfehlenswert. Unlösliche Anoden sollten nicht verwendet werden, da an ihnen Oxydationsvorgänge ablaufen, welche die Elektrolytzusammensetzung verändern und die Arbeitsweise des Elektrolyten stören.

H. I. SEIM und M. L. HOLT²⁵⁾ empfehlen zur Abscheidung der Legierung Nickel-Molybdän einen anderen Elektrolyten:

Nickelsulfat	$\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	60 g/l
Zitronensäure	$\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{COOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	66 g/l
Natriummolybdat	Na_2MoO_4	4 g/l
Ammoniak	NH_4OH	Zugabe bis pH 8...9
Elektrolyttemperatur		25...70°C
Kathodische Stromdichte		10...22 A/dm ² .

Bild 2 zeigt den Einfluß des pH-Wertes des Elektrolyten auf die kathodische Stromausbeute und auf den Molybdängehalt des Überzugs. Wie ersichtlich, durchläuft der Molyb-

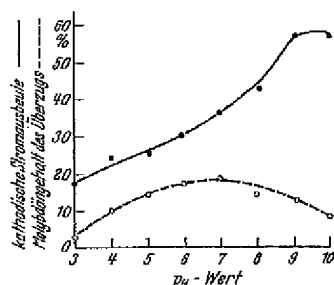


Bild 2. Einfluß des pH-Wertes des Elektrolyten auf die kathodische Stromausbeute und den Molybdängehalt des Molybdän-Nickel-Legierungsüberzugs

dängehalt der Legierung beim pH-Wert 7 ein Maximum. Die kathodische Stromausbeute steigt mit der Erhöhung des pH-Wertes.

Der Molybdängehalt des Überzugs steigt auch mit zunehmendem Natriummolybdatgehalt des Elektrolyten; dabei verschlechtert sich aber die Niederschlagsqualität. Versuche beim pH-Wert 8 und einer kathodischen Stromdichte von 22,2 A/dm² bestätigen dies und zeigen, daß die kathodische Stromausbeute in Abhängigkeit von der Molybdatkonzentration bei 4...6 g/l Na_2MoO_4 ein Maximum durchläuft.

Mit Erhöhung der Stromdichte sinkt die Stromausbeute, der Molybdängehalt des Überzugs wächst aber.

17.158.5 Molybdän-Kobalt-Legierungen

Zur Abscheidung dieser Legierungen kann folgender Elektrolyt verwendet werden:

Natriummolybdat	Na_2MoO_4	4 g/l
Kobaltsulfat	$\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	60 g/l
Zitronensäure	$\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{COOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	66 g/l
Ammoniak	NH_4OH	Zugabe bis pH 4...6
Elektrolyttemperatur		25...70°C
Kathodische Stromdichte		10...22,5 A/dm ² .

[Schrifttum S. 558]

ickel empfehlenswert.
Oxydationsvorgänge
die Arbeitsweise des

ierung Nickel-Molyb-

60 g/l
O 66 g/l
4 g/l
Zugabe bis pH 8...9
25...70°C
10...22 A/dm².

kathodische Stromaus-
dängehalt des Über-
rchläuft der Molyb-

es des Elektrolyten auf
ute und den Molybdän-
Legierungsüberzugs

odische Stromausbeute

am Natriummolybdat-
erschlagsqualität. Ver-
22,2 A/dm² bestätigen
zeit von der Molybdat-

Molybdängehalt des

erwendet werden:

4 g/l
60 g/l
I₂O 66 g/l
Zugabe bis pH 4...6
25...70°C
10...22,5 A/dm².

[Schrifttum S. 558]

17.15 Elektrolytische Legierungsabscheidung 557

In Bild 3 sind die Abhängigkeiten der kathodischen Stromausbeute und des Molybdängehalts des Überzugs vom pH-Wert des Elektrolyten bei verschiedenen Stromdichten wiedergegeben. Die Kurven für die Stromausbeute durchlaufen ein Maximum bei einem pH-Wert von 4...5. Der Molybdängehalt der Legierungen steigt mit Erhöhung des pH-Wertes des Elektrolyten. Die Qualität wird mit steigender Stromdichte und Senkung des pH-Wertes besser. Bei niedrigem

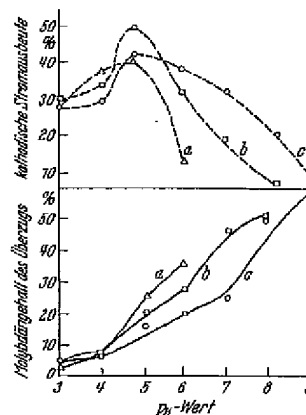


Bild 3. Einfluß des pH-Wertes des Elektrolyten auf die kathodische Stromausbeute und den Molybdängehalt des Molybdän-Kobalt-Legierungsüberzugs.

a 5 A/dm², b 10 A/dm², c 22,2 A/dm²

pH-Wert und genügend hohen Stromdichten erhält man einen spiegelglänzenden Niederschlag. Eine Veränderung der Natriummolybdatkonzentration im Elektrolyten hat nur einen unwesentlichen Einfluß auf den Molybdängehalt des Überzugs.

17.158.6 Molybdän-Eisen-Legierungen

Für die elektrolytische Abscheidung dieser Legierung wird folgender Elektrolyt empfohlen:

Natriummolybdat	Na ₂ MoO ₄	4 g/l
Eisen(II)-sulfat	FeSO ₄ ·7 H ₂ O	60 g/l
Zitronensäure	C ₆ H ₄ (OH)(COOH) ₂ ·H ₂ O	66 g/l
pH-Wert		6,0
Elektrolytemperatur		22°C
Kathodische Stromdichte		10...22 A/dm ² .

Der Einfluß des pH-Wertes auf die kathodische Stromausbeute und den Molybdängehalt der Legierungen zeigt Bild 4. Mit Erhöhung des pH-Wertes des Elektrolyten steigt der Molybdängehalt des Überzugs, während die Stromausbeute fällt. Eine Änderung der Stromdichte im Bereich von 10...22,2 A/dm² hat keinen wesent-

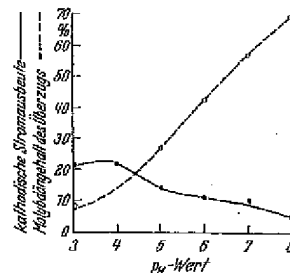


Bild 4. Einfluß des pH-Wertes des Elektrolyten auf die kathodische Stromausbeute und den Molybdängehalt des Molybdän-Eisen-Legierungsüberzugs

lichen Einfluß auf die Abscheidung. Die Natriummolybdatkonzentration hat nur einen geringen Einfluß auf den Molybdängehalt der Legierungen.

17.158.7 *Ternäre Legierungen des Wolframs und Molybdäns mit anderen Metallen*

Ähnlich wie Zweistofflegierungen lassen sich unter Verwendung organischer Säuren auch ternäre Legierungen des Wolframs und Molybdäns elektrolytisch abscheiden^{8, 9, 18)}, und zwar:

Cr-Ni-Mo, Fe-W-Mo, Ni-W-Mo, Co-Ni-W, Fe-Co-W, Fe-Ni-W, Co-Ni-Mo, Fe-Co-Mo, Fe-Ni-Mo, Fe-Co-Mo.

Als charakteristisches Beispiel sei der von R. F. McELWEE und M. L. HOLT¹⁸⁾ empfohlene Elektrolyt zur Abscheidung eines Kobalt-Wolfram-Molybdän-Überzugs genannt:

Kobaltsulfat	$\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	65 g/l
Natriumwolframat	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	53 g/l
Natriummolybdat	Na_2MoO_4	14 g/l
Zitronensäure	$\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{COOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	60 g/l
pH-Wert		4,0
Elektrolyttemperatur		25°C
Kathodische Stromdichte		5 A/dm ²
Kathodische Stromausbeute		73 %.

Der Überzug enthält 66% Kobalt, 21% Molybdän und 13% Wolfram.

Schrifttum

Zeitschriften

1. Brenner, A., P. Burkhead u. E. Seegmiller: Electrodeposition of Tungsten Alloys Containing Iron, Nickel and Cobalt. J. of Research of the National Bur. Standards 39, 351 (1947)
2. Chilesoff, A.: Über die elektrolytische Reduktion der Molybdänsäure in saurer Lösung. Z. Elektrochem. 12, 146, 173, 197 (1906)
3. Clark, W. E., u. M. L. Holt: Electrodeposition of Cobalt—Tungsten Alloys from a Citrate Bath. Trans. Electrochem. Soc. 94, 244 (1948)
4. Clark, W. E., u. M. Lietzke: The Mechanism of the Tungsten Alloy Plating Process. J. Electrochem. Soc. 99, 245 (1952)
5. Fedotjew, N. P., P. M. Wjatscheslawow, E. G. Kruglowa u. G. P. Andrejewa: Электрохимическое Осанждение сплава Co-W и его свойства (Elektrochemische Abscheidung der Legierung Co—W und deren Eigenschaften). Труды Ленинградского Технологического Института им. Ленсовета, вып. 53, Электроснабжение металлов и их свойства. ГИТ, Изд-во хим. лит. (1959 г.) (Arbeitsberichte des Leningrader Technologischen Lenoowjet-Institutes, Band 53; Elektrolytische Abscheidung von Metallen und deren Eigenschaften. Verlag für chem. Lit. 1959)
6. Fink, C. G., u. F. L. Jones: The Electrodeposition of Tungsten from Aqueous Solutions. Trans. Electrochem. Soc. 59, 461 (1931)
7. Franzewitsch, I. N., T. F. Franzewitsch-Sabludovskaja u. E. F. Shelwiss: Электродолитическое получение сплавов никеля с молибденом (Elektrolytische Gewinnung der Legierung des Nickels mit Molybdän). Журн. Прикл. Хим. 25, 350 (1952 г.). Z. angew. Chem. 25, 350 (1952)
8. Franzewitsch-Sabludovskaja, T. F.: Электродолитическое получение тройного сплава хрома с никелем и молибденом (Elektrolytische Gewinnung der Dreifachlegierungen des Chroms mit Nickel und Molybdän). Журн. Прикл. Хим. (Z. angew. Chem.) 25, 1314 (1952)

des Elektrolyten und leichterem Entfernen der Verkrustung des boriierten Teils auch 25% Natriumchlorid zugesetzt werden können, verwendet. Man benutzt einen Eisentiegel, der vorher schutzboriiert und durch Fremdstrom geschützt ist, und eine Grafitanode. Bei 1000°C und 4 h Abscheidungsdauer erhält man mit einer kathodischen Stromdichte von 20 A/dm² Schichten von 0,25...0,3 mm Dicke.

17.162.04 Germanium

Die in den letzten Jahrzehnten unternommenen Versuche haben übereinstimmend ergeben, daß dünne Schichten (unter 1 µm) aus wäßrigen Elektrolyten abgeschieden werden können, daß aber das weitere Wachstum dieser Schichten gehemmt wird. Aus organischen Lösungen und aus dem Schmelzfluß ist Germanium abscheidbar. Ob diese Überzüge technisch von Bedeutung sind, ist z. Z. noch unbekannt. Da die Anforderungen an die Reinheit dieses Metalles meist extrem hoch sind, dürften die technischen Anwendungen der galvanischen Verfahren begrenzt sein.

17.162.041 Abscheidung aus organischen Lösungen⁶¹⁾

7 Volumenteile Germaniumchlorid (GeCl₄) werden in frisch destilliertem Propylenglykol gelöst. Abgeschieden wird bei einer Temperatur von 60 ± 2°C und einer kathodischen Stromdichte von 40 A/dm². Der Elektrolyt muß intensiv gerührt werden. Als Anode ist Grafit oder Germanium zu verwenden. Die Spannung beträgt 5...7 V. Die Stromausbeute ist sehr niedrig (1%). Mit dem angegebenen Elektrolyten sollen 25 µm in 3 h abgeschieden werden. Bis 125 µm sind die Überzüge glänzend. Statt Propylenglykol kann Äthylenglykol verwendet werden. Dann muß die Elektrolyttemperatur 55 ± 3°C betragen, die Stromdichte bis zu 30 A/dm². Das GeCl₄ wird am besten durch anodisches Auflösen von reinem Germanium in mit Salzsäure gesättigtem Äthyl(Propyl)-glykol hergestellt. Eine Verunreinigung des Elektrolyten mit Wasser ist auf jeden Fall schädlich und muß daher vermieden werden.

17.162.042 Abscheidung aus der Schmelze^{3, 24)}

Die Schmelze besteht aus Natriumtetraborat (Na₂B₄O₇) und Germaniumoxyd (GeO) im Gewichtsverhältnis 1:1. Die Temperatur soll 1000°C nicht überschreiten, die kathodische Stromdichte 28 A/dm² betragen. Die Stromausbeute wird mit 55% angegeben. Als Anode ist Grafit zu verwenden. Eine Erhöhung der Stromdichte bringt keine weitere Ausbeuteerhöhung. Bei 28 A/dm² sollen etwa 60 g/kWh gewonnen werden. Die Kathode wird von dem bei 958°C schmelzenden Germanium völlig bedeckt, doch sind Verluste wegen des Anhaftens von Schmelze am Niederschlag nicht vermeidbar. Auf Nickelunterlage sollen sich trotzdem verhältnismäßig gute Überzüge herstellen lassen. Die Verwendung eines Schutzgases ist nicht notwendig, wegen der zunehmenden Reinheitsforderungen jedoch zu empfehlen.

17.162.043 Abscheidung einer Germanium-Kupfer-Legierung

Eine Kupferlegierung²⁴⁾ der Zusammensetzung Cu₃Ge läßt sich aus wäßriger Lösung abscheiden. Der Elektrolyt enthält 3 g/l Germaniumdioxid, 7 g/l Kupferzyanid (CuCN), 4 g/l Kaliumcyanid (KCN) und 40 g/l Kaliumhydroxyd. Es wird bei 25°C mit einer kathodischen Stromdichte von etwa 1 A/dm² unter Verwendung von Grafitanoden abgeschieden.

17.162.05 Molybdän

Molybdän kann als reines Metall nicht aus wäßrigen Lösungen abgeschieden werden²⁸⁾. Frühere Angaben⁴⁰⁾, wonach sich doch geringe Molybdänmengen aus wäßrigen Lösungen

borierten Teils auch benutzt einen Eisen- ist, und eine Graphit-kathodischen Strom-

übereinstimmend er- abgeschieden werden wird. Aus organischen . Ob diese Überzüge anforderungen an die ischen Anwendungen

ertern Propylenglykol id einer kathodischen werden. Als Anode ist V. Die Stromausbeute m in 3 h abgeschieden ol kann Äthylenglykol : betragen, die Strom- s Auflösen von reinem : hergestellt. Eine Ver- h und muß daher ver-

raniumoxyd (GeO) im reiten, die kathodische angegeben. Als Anode eine weitere Ausbeute- Die Kathode wird von nd Verluste wegen des Nickelunterlage sollen Die Verwendung eines eitsforderungen jedoch

us wäßriger Lösung ab- Kupferzyanid (CuCN), rd bei 25°C mit einer ung von Graphitanoden

abgeschieden werden³⁸). aus wäßrigen Lösungen

abscheiden lassen, erwiesen sich als unzutreffend. (Über die Abscheidung von Molybdän-legierungen mit Eisen, Nickel und Kobalt vgl. Abschnitt 17.158 und³⁹).

Zur Herstellung von Karbiden und Boriden des Molybdäns kann die Elektrolyse von Borat-Karbonat-Schmelzen erfolgreich eingesetzt werden⁴⁰). Die Badtemperatur beträgt bei Karbiden 800°C, bei Boriden 1000°C, die Badspannung 2...3 V.

Für Raffinationszwecke sind Schmelzelektrolyte^{13, 17, 86}) entwickelt worden, die Molybdän hoher Reinheit liefern. Dabei hat sich der Chlorid-Elektrolyt offenbar bewährt.

17.162.06 Titan

Bis in die letzten Jahre sind immer wieder Berichte über die Abscheidung von Titan aus wäßrigen Lösungen veröffentlicht worden⁴⁰). Alle Verfahren sind jedoch nicht reproduzierbar. Es kann daher als weitgehend gesichert gelten, daß ein technologisch verwendbares Verfahren zur Abscheidung von Titan aus wäßrigen Lösungen nicht bekannt ist. Auch in nichtwäßrigen Lösungen ist eine technisch brauchbare Abscheidung nicht ausführbar³⁰), obwohl eine Reihe von Schutzrechten über die elektrolytische Gewinnung aus Pyridin- bzw. Äthylenglykollösungen im letzten Jahrzehnt erworben wurden^{82, 83}).

Die Abscheidung des Titans aus Schmelzen ist hingegen technisch brauchbar. Das Verfahren ist eingehend erprobt und wird großtechnisch zu Raffinationszwecken ausgeführt. Im Verlauf der technischen und wissenschaftlichen Untersuchungen sind eine Vielzahl von Variationsmöglichkeiten erprobt und darauf zum größten Teil Schutzrechte erworben worden.

17.162.061 Abscheidung von porösen Schichten bzw. dendritischen Niederschlägen

Bei diesem Verfahren müssen alle Vorbedingungen sehr genau eingehalten werden. Als Anode wird stets Titan verwendet. Obwohl in jedem Fall hervorgehoben wird, daß unter Argon oder Helium gearbeitet werden muß, scheint ein vollständiger Ausschluß von Sauerstoff nicht notwendig zu sein^{58, 59, 60}). So werden in zwei Patenten^{67, 68}) Schutzrechte auf den Zusatz von Titanoxyd bzw. oxydhaltigem Titankarbid beansprucht. Das Titan kann als Fluorid oder Chlorid zugesetzt werden^{50, 58, 59}). Da Titantetrachlorid bereits bei 100°C siedet, muß entweder eine spezielle Zuführung verwendet werden⁷¹), oder aber Titantrichlorid bzw. Titandichlorid; das Chlorid kann auch durch Einleiten von Chlor in Anodennähe nachgeliefert werden⁸¹). Das Fluorid wird meist als K_2TiF_6 zugesetzt, doch sind auch Zusätze von Titantetrafluorid genannt worden⁷⁷). Als Schmelzfluß-elektrolyt werden Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Lithiumchlorid und Gemische aus diesen Verbindungen genannt. Die Abtrennung des Kathodenraumes durch ein Diaphragma, z. B. aus Graphit, ist patentrechtlich geschützt⁸⁷). Es ist vorteilhafter, Kaliumfluoride als Natriumfluoride zu verwenden, da die Verdampfungsverluste kleiner sind⁴¹). Durch einen Zusatz von 0,2 Gew.-% eines Tetrachlorids des Zirkoniums, Thoriums oder Hafniums soll die Korngröße des Niederschlages erhöht werden⁶⁸). Die genauen Bedingungen der Elektrolyse werden offenbar dem jeweiligen Zweck der gesamten Anlage, den Möglichkeiten der Weiterverarbeitung der Niederschläge und der Regenerierung der Schmelze angepaßt. Als Beispiel seien drei Verfahren genannt:

- Elektrolyse eines Gemisches⁷⁷) von 22 Gew.-Teilen Titantetrafluorid (TiF_4) und 78 Gew.-Teilen Kaliumhexafluorotitanat (K_2TiF_6) bei 500...550°C und 200 bis 400 A/dm².
- Elektrolyse von Kaliumhexafluorotitanat (K_2TiF_6) mit der 6fachen Menge Natriumchlorid und Zusätzen von 0,02...0,1 Gew.-% Aluminium- bzw. Chrom-Eisen-Fluorid.

V, die kathodische
 en Kaliumchlorid,
 orid. Diesem Elek-
 einer kathodischen
 14 h eine Schicht
 idhaltigen Elektro-
 gewicht 3 TiCl_2 \rightleftharpoons
 mperatur und dem
 elektrolyt ist jedoch
 d (TiCl_2) in einer

ce
 Kaliumjodid^{63, 64})
 id einer Elektrolyt-
 il. Sie wird während
 izt.

fluorosilikaten kann
 .

elzfluß⁵⁵).
 iumchlorid und 10
 d entweder durch
 °C oder über eine
 e soll 780...850°C
 reiten. Als Tiegel-
 hode dienen Stahl,
 f 300...400 A/dm²

ich besserer Strom-
 und hochgereinigtes
 mdichte soll 100 bis
 i gesamte Verfahren

(KUF_6) in Alkali-
 die Temperatur be-
 loid und 20 Gew.-%
 engen (1...5 Gew.-%
 n, wird die Kathode
 rid abgekühlt. Das
 F_6 wird Uranfluorid
 lfalthaltigen Laugen

17.162.09 Tantal

Nach einer eingehenden Untersuchung von mehr als 30 organischen Lösungsmitteln stellen M. HOLT und H. J. SEIM³⁶) fest, daß eine Abscheidung von Tantal aus nicht-wäßrigen Lösungsmitteln nicht möglich ist.

Zur Abscheidung von dendritischem Tantal wird ein Gemisch von 100 g Kaliumheptafluorotantalat (K_2TaF_7), 100 g Tantal(V)-oxyd (Ta_2O_5), 280 g Kaliumfluorid und 750 g Kaliumchlorid in einem Grafitiegel auf etwa 600°C erhitzt. Als Kathode wird Nickel, Molybdän oder Tantal verwendet¹). Die kathodische Stromausbeute soll gering sein.

17.162.10 Vanadin

Das reine Vanadin gewinnt zunehmendes Interesse. Es besitzt einen geringen Einfangsquerschnitt für Neutronen und legiert sich nicht mit Uran. Es ist daher als Behälter für den Reaktorkern geeignet⁴³). Das reine Metall kann ebenfalls nur durch Schmelzflußelektrolyse gewonnen werden. Als Ausgangsstoff wird sehr reines Vanadinpentoxyd verwendet, das durch Glühen von Ammoniumvanadat hergestellt wird⁴²). Die Elektrolyse wird in einem Grafitiegel ausgeführt. Es werden Natriumchlorid und 5...10 Gew.-% Vanadin(II)-chlorid (VCl_2) geschmolzen⁹). Das für die Elektrolyse notwendige Vanadin(II)-chlorid wird durch Einleiten von Chlorgas in die Schmelze hergestellt, wobei 0,1...1 % Chlorwasserstoff die Auflösung beschleunigt. Der am Boden befindliche Schrott löst sich dabei unter Bildung des Dichlorids. Die Elektrolyse wird bei 800°C, 0,2...1 V und 800...1000 A/dm² vorgenommen. Als Schutzgas werden Helium oder Argon verwendet.

17.162.11 Wolfram

Beim Wolfram kann durch elektrolytische Reduktion wäßriger Lösungen nur die dreiwertige Stufe erreicht werden²⁷). Die Abscheidung von einigen Legierungen ist aus der wäßrigen Lösung, jedoch nach neueren Untersuchungen nur bei Legierungen der Eisengruppe möglich²⁷). Die Abscheidung von Wolframlegierungen mit Nickel, Eisen und Kobalt wird in Abschnitt 17.158 beschrieben.

17.162.111 Abscheidung von pulverförmigem bzw. dendritischem Metall

Zur Abscheidung von reinem Metallpulver, z. B. zur Trennung von kleinen Beimengungen an Molybdän, kann eine Elektrolyse eines Gemisches von Alkaliphosphaten oder -boraten und Wolframaten bei 950...1000°C durchgeführt werden. Die kathodische Stromdichte soll 57 A/dm² betragen⁶⁵). Die Kathode besteht aus Wolfram, die Anode aus gepreßten Teilen, z. B. Ringen⁸⁶). Es können auch Karbide des Wolframs verwendet werden. Bei Verwendung von Alkalichloriden als Elektrolyt muß die Stromdichte etwa 200 A/dm² betragen.

17.162.112 Abscheidung von Deckschichten aus dem Schmelzfluß¹⁸)

Der Elektrolyt besteht aus 37,5 % NaLiB_2O_6 , 46,8 % NaLiWO_4 und 15,7 % WO_3 . Die Temperatur soll 800...900°C, die kathodische Stromdichte 3...5 A/dm² betragen⁹²). Als Schutzgas ist Argon besser als Stickstoff geeignet.

Eine Elektrolyse mit periodischem Stromrichtungswechsel gestattet die Abscheidung dickerer Überzüge in kürzerer Zeit. Es wird zunächst mit 3...5 A/dm² 1 h elektrolysiert, dann intermittierend bei einer kathodischen Stromdichte von 500 A/dm² (50 s) und einer anodischen Stromdichte von 500 A/dm² (5 s) usw. Auf diese Weise lassen sich in 3 min

75 µm dicke Wolframschichten abscheiden. Eine Erhöhung der Wolframkonzentration in der Schmelze muß vermieden werden, da dadurch die Zähigkeit der Schmelze unzulässig erhöht wird. Falls die Schmelze nicht benutzt wird, muß sie auf eine Stahlplatte ausgegossen, dann zerkleinert und unter Feuchtigkeitsausschluß aufbewahrt werden.

Unter Einhaltung dieser Bedingungen können derartige Schmelzen mehrere hundert Stunden Lebensdauer haben. Als Anode können nur hochreiner Graphit oder Platin verwendet werden. Der Feuchtigkeitsgehalt der Bestandteile der Schmelze wirkt sich auch auf die Lebensdauer des Tiegels aus. Es muß daher auf eine scharfe Trocknung geachtet werden. Als Kathode kann Nickel verwendet werden. Falls andere Metalle mit Wolfram überzogen werden sollen, müssen diese erst vernickelt werden. Um schwammige Abscheidungen auf diesen Überzügen zu vermeiden, ist eine Vakuumglühung der vernickelten Werkstoffe zu empfehlen¹⁸⁾.

17.162.12 Zirkonium

Alle Versuche, Zirkonium aus wäßrigen oder organischen Lösungen abzuscheiden, sind erfolglos geblieben³⁵⁾. Lediglich die Abscheidung aus Äthylpyridiniumhalogeniden ist durchführbar, aber nur für Sonderausführungen wirtschaftlich³⁶⁾. Die Abscheidung aus der Schmelze ist hingegen möglich und wird entsprechend den im Abschnitt Titan mitgeteilten Einzelheiten durchgeführt. Ein Teil der Schutzrechte, die für die Abscheidungsbedingungen von Titan erworben wurden, gelten daher ebenfalls für Zirkonium³⁷⁾.

Das Zirkonium wird in jedem Fall dendritisch abgeschieden. Verfahren zur Herstellung von glatten und duktilen Überzügen sind bis jetzt nicht bekannt.

Schrifttum

Bücher

1. Brauer, G.: Handbuch der präparativen anorganischen Chemie. Stuttgart: Verlag Ferdinand Enke 1954
2. Darwin, G. E., u. J. H. Buddery: Beryllium. London: Butterworth Scientific Publications 1960, S. 80/92
3. Gray, A. G.: Modern Electroplating. New York: J. Wiley & Sons Incorp. 1953, S. 483/510; dto. A. G. Gray u. H. W. Dettner: Neuzeitliche galvanische Metallabscheidung. München: Carl Hanser Verlag 1957, S. 442/464; dto. F. A. Lowenheim: Modern Electroplating. New York/London/Sydney: J. Wiley & Sons, Incorp. 1963, S. 428/450
4. Kieffer, R., P. Schwarzkopf, F. Benesovsky u. P. Leszynski: Hartstoffe und Hartmetalle. Wien: Springer Verlag 1953, S. 54/56, 255/256, 300/301
- 4a. Kunst, H., u. O. Schaeber: Borieren von Stahl. Berlin: Metall-Verlag 1965, S. 98
5. Spedding, F. H., u. A. H. Daane: The Rare Earths. New York: J. Wiley & Sons Incorp. 1961, S. 126/144
6. Springer, R.: Die elektrische Abscheidung des Mangans. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft 1951
7. Winnacker, K., u. E. Weingärtner: Chemische Technologie, 5. Band, Metallurgie/Allgemeines. München: Carl Hanser Verlag 1953, S. 182/250

Zeitschriften

8. Andrieux, J. L., u. M.
9. Baker jr., A., u. J. I. Soc. 107, 985/989 (1958)
10. Beach, J. G.: Plating
11. Beck, W.: Use of nickel J. electrochem. Soc.
12. Bock, R., u. K. G. H. Silberkathoden, Z. an
13. Bremer, A., u. S. Se J. electrochem. Soc.
14. Brenner, A., u. J. H. studies on the electro 657/662 (1956)
- 14a. Camp, E. K.: Recen Plating 52, 413/416 (1958)
15. Campbell, I. E., D. E., of rhenium metal. J. I
- 15a. Connor, J. H., u. E. I alloy. J. electrochem.
16. Couch, D. E., u. J. H position and diffusion
17. Couch, D. E., u. S. Se V. Electrofining studie 212, 320/325 (1958)
18. Davis, G. L., u. C. H. (1956)
19. Deren, P.: Electrodepo
20. Ditchenko, R.: Prepar 215, 401/402 (1959)
21. Dodero, M.: Darstell J. Chimie Physique, Ph
22. Elze, J., G. Lange u. D Hydrid-Elektrolyt. Me
23. Fluk, C. G., u. P. Derer (1934)
24. Fink, C. G., u. V. M. Di chem. Soc. 95, 80/87 (1958)
25. Forner, H. G.: Reinigun (1958/59)
27. Geyer, R., u. G. Henze: I Chem. 177, 185/190 (1958)
28. Graham, A. K., H. L. P J. electrochem. Soc. 106
29. Grjotheim, K., u. J. M. involving complex ion f
30. Guzman, V., u. G. Schöb. Österr. Chemiker Ztg. 5

Zeitschriften

8. Andrieux, J. L., u. M. J. Barbier-Andrieux: C. R. Séanc. Acad. Sci. 240, 2104/2106 (1955)
9. Baker jr., A., u. J. D. Ramsdall: Electrolytic Vanadium and its properties. J. electrochem. Soc. 107, 985/989 (1960)
10. Beach, J. G.: Plating of Bismuth. Plating 49, 368/370 (1962)
11. Beck, W.: Use of nickel-aluminium coatings for the protection of molybdenum from oxidation. J. electrochem. Soc. 106, 783/786 (1959)
12. Bock, R., u. K. G. Hackstein: Die elektrolytische Abscheidung von Elementen an Quecksilberkathoden. Z. analyt. Chem. 138, 339/357 (1953)
13. Brenner, A., u. S. Senderoff: The electrolytic preparation of molybdenum from fused salts. J. electrochem. Soc. 101, 16/38 (1954)
14. Brenner, A., u. J. H. Connor: Electrodeposition of metals from organic solutions. Further studies on the electrodeposition of aluminium from a hydride bath. J. electrochem. Soc. 103, 657/662 (1956)
- 14a. Camp, E. K.: Recent Developments in the Application and Electroplating of Rhenium. Plating 52, 413/416 (1965)
15. Campbell, I. E., D. E. Rosenbaum u. B. W. Gonser: The availability, recovery and properties of rhenium metal. J. less-common. Met. 1, 185/191 (1959)
- 15a. Connor, J. H., u. E. E. Reid jr.: Wood Electrodeposition of Magnesium and Magnesium alloy. J. electrochem. Soc. 104, 38/41 (1957)
16. Conch, D. E., u. J. H. Connor: Nickel-aluminium alloy coatings produced by electrodeposition and diffusion. J. electrochem. Soc. 107, 272/276 (1960)
17. Couch, D. E., u. S. Senderoff: The electrolytic preparation of molybdenum from fused salts. V. Electrofining studies in the presence of tin, iron, copper, silicon and nickel. Trans. AIME 212, 320/325 (1958)
18. Davis, G. L., u. C. H. R. Gentry: The Electrodeposition of Tungsten. Metallurgia 33, 3/17 (1956)
19. Deren, P.: Electrodeposition of Rhenium. Trans. Electrochem. Soc. 66, 471/481 (1934)
20. Ditchenko, R.: Preparation of Anhydrous Chlorides of Cerium and Thorium. Trans. AIME 215, 401/402 (1959)
21. Dodero, M.: Darstellung von Silizium-Titan-Legierungen durch Schmelzflußelektrolyse. J. Chim. Physique, Physico-Chim. 49, C 11/14 (1952)
22. Elze, J., G. Lange u. D. Meyer: Zur elektrolytischen Abscheidung des Aluminiums aus dem Hydrid-Elektrolyt. Metall 13, 541/546 (1959)
23. Fluk, C. G., u. P. Deren: Electrodeposition of rhenium. Trans. Electrochem. Soc. 66, 471/475 (1934)
24. Fluk, C. G., u. V. M. Dokras: Electrodeposition and Electrowinning of Germanium. J. electrochem. Soc. 95, 80/87 (1949)
25. Forner, H. G.: Reinigung von Tellur. Wiss. Z. Martin Luther Universität Halle 8, 727/729 (1958/59)
27. Geyer, R., u. G. Henze: Die Redox-Potentiale des Wolframs in salzsäuren Lösungen. Z. analyt. Chem. 177, 185/190 (1960)
28. Graham, A. K., H. L. Pinkerton u. H. J. Boyd: Electrodeposition of amorphous selenium. J. electrochem. Soc. 106, 651/654 (1959)
29. Grjothelm, K., u. J. M. Taguri: Thermodynamic treatment of disproportionation equilibria involving complex ion formation in molten salts. Trans. AIME 215, 403/407 (1959)
30. Gutman, V., u. G. Schöber: Elektrolytische Metallabscheidungen aus nichtwässrigen Lösungen. Österr. Chemiker Ztg. 59, 321/327 (1958)

31. *Heritage, R. J.*: The electrodeposition of aluminium. *Trans. Inst. Met. Finishing* 32, 61/71 (1954/55)
32. *Higgings, J. R., J. T. Roberts, C. W. Hancher u. J. A. Marinsky*: Herstellung von UF_4 durch Ionenaustausch und Elektrolyse. *Ind. Engg. Chem.* 50, 285/292 (1958)
33. *Holt, M. L., u. L. E. Netherton*: Electrodeposition of Rhenium from Aqueous Solutions. *J. electrochem. Soc.* 95, 324/328 (1949)
34. *Holt, M. L., u. L. E. Netherton*: Electrodeposition of Rhenium-Nickel Alloys. *J. electrochem. Soc.* 98, 106/109 (1951)
35. *Holt, M. L.*: Attempts to electrodeposit Zirconium. *J. electrochem. Soc.* 98, 33/35 (1951)
36. *Holt, M. L., u. J. J. Seim*: Attempts to electrodeposit Tantalum. *J. electrochem. Soc.* 96, 43/47 (1949)
37. *Holt, M. L., u. D. R. Markwell*: Study of Cathode Potentials in Aqueous Tungstate Solutions. *J. electrochem. Soc.* 104, 488/493 (1957)
38. *Höltje, R., u. R. Geyer*: Das Verhalten von Molybdän-Lösungen gegen Reduktionsmittel. *Z. anorg. allgem. Chem.* 246, 243/257 (1941)
39. *Hurley, F. H., u. T. P. Wier jr.*: Electrodeposition of Aluminium from Nonaqueous Solutions at room temperature. *J. electrochem. Soc.* 98, 207/212 (1951)
40. *Ksycik, M. J., u. L. F. Yntema*: The Electrodeposition of Molybdenum from Aqueous Solutions. *J. electrochem. Soc.* 96, 48/56 (1949)
41. *Kroll, W. J.*: The production of metal powders by fusion electrolysis 1. Plansee Seminar "de re metallica". Wien: Springer Verlag 1953, S. 160/170
42. *Mc Carley, R. E., u. J. W. Roddy*: The Production of high purity Vanadium pentoxide by chlorination procedure. *J. less-common Met.* 2, 29/35 (1960)
43. *Mc Carthy, J. A.*: Bismuth Plating on Steel from alkaline Electrolytes. *Metal Finishing* 61, Nr. 5, 58/59 (1963)
- 43a. *Meister, G., u. W. C. Liliendahl*: Preparation of Uranium Metal by fused salt electrolysis. *J. Metals* 9, 1445/1447 (1957)
44. *Menzies, I. A., D. L. Hill u. L. W. Owen*: The Electrodeposition of Beryllium from Nonaqueous Solutions. *J. less-common metals* 1, 321/330 (1959)
45. *Merrill, T. W.*: Ductile Vanadium a new engineering material. *J. Metals* 10, 618/621 (1958)
46. *Meyer, L. H.*: Electroreduction of Thorium dioxide. *J. electrochem. Soc.* 107, 43/47 (1960)
47. *Miller, G. T.*: Electrolytic production of Boron. *J. electrochem. Soc.* 106, 815/819 (1959)
48. *Moore, F. L., u. G. W. Smith*: Electrodeposition of Plutonium. *Nucleonics* 13, 66/69 (1955)
49. *Morioka, S., u. A. Umezono*: Abscheidung von Titan aus wäßrigen Lösungen. *Nippon Kinzoku Gakkai-Si* 23, 71/74 (1959)
50. *Opie, W. R., u. K. A. Swanstrom*: Electrodeposition of Titanium from Fused Chloride Baths using Titanium tetrachloride as a Feed material. *Trans. AIME* 215, 253/256 (1959)
51. *Plontelli, R., u. G. Poli*: *J. electrochem. Soc.* 109, 551/552 (1962)
52. *Raynes, B. C., J. C. Bleiweiss, M. E. Sibert u. M. A. Steinberg*: Electrolytic Preparation of Thorium Metal. *J. Metals* 10, 1373/1380 (1957)
53. *Rennhack, E. H.*: The Effect of Oxygen on the Impact Transition of Jodide-Titanium. *Trans. AIME* 212, 487/489 (1958)
54. *Schaer, G. R., W. H. Safranek u. C. L. Faust*: Antimony Plating on Steel and Zinc. *Plating* 45, 139/143 (1958)

55. *Smirnow, M. W., u. I. ThO₂ + C + 2 Cl₂ → Th + 2 HCl* (Die Untersuchung + CO₂ und ThO₂ + C → Th + 2 CO) *неорганической химии*
56. *Smirnow, M. W., u. S. S. И* электродов бериллия в Kohlelektroden des Beryll (Z. anorg. Chemie) 2, 414 (1958)
57. *Starik, I. J., u. N. I. Anpel*
58. *Steinberg, M. A., M. E. Sib* Fluoride Electrolysis. *J. elec*
59. *Steinberg, M. A., M. E. Sib* on Base Materials. *J. electr*
60. *Straumanis, M. E., S. T. Sh* Oxygen-Alloys on Copper,
61. *Szekely, G.*: Electrodepositi
62. *Wranglen, G.*: On the Electr
63. *Wurm, J. G., L. Gravel u. R.* of Molten Salts. *J. electroel*
64. *Wurm, J. G., L. Gravel, K* Titanium Coatings on Indu 428/433 (1959)
65. *Ungenannt*: Wolframabsche
- 65a. *Ziegler, K., u. H. Lehnku*

Patente

66. Am. Pat. 2188904, R. F. K 16. 3. 1936
67. Am. Pat. 2707170, E. Wain
68. Am. Pat. 2714575, E. Wa 2.8.1955
69. Am. Pat. 2722509, E. Wain
71. Am. Pat. 2749259, K. Swan
74. Am. Pat. 2763605, A. Müll
77. Am. Pat. 2798844, M. Frei
81. Am. Pat. 2817630, R. Dean
82. Am. Pat. 2820745, F. v. Bic
83. Am. Pat. 2820748, F. v. Bic
85. Am. Pat. 2843544, S. Mora
86. Am. Pat. 2923672, Ervin, L
87. Engl. Pat. 775870, G. T. Br
88. DBP 805213, R. Levi, N. V.
89. DBP 860281, G. Jäger, Deg
91. DBP 1009453, W. P. Karas
92. DBP 1014406, G. L. Davis,
93. DAS 1039335, Titangesellsc
94. DAS 1039809, A. H. de Ro